

⑤ Int. Cl. 2 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/77

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 23 14 513 C 3

Patentschrift 23 14 513

⑪

⑫

⑬

⑭

⑮

⑯

Aktenzeichen: P 23 14 513.3-44

Anmeldetag: 23. 3. 73

Offenlegungstag: 3. 10. 74

Bekanntmachungstag: 3. 1. 80

Ausgabetag: 28. 8. 80

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

⑳

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

㉔

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen

㉕

Patentiert für: Bayer AG, 5090 Leverkusen

㉖

Erfinder: Reiff, Helmut, Dr., 5000 Köln; Lienert, Jürgen, Dr., 5090 Leverkusen;
Nast, Roland, Dr., 4047 Dormagen; Witt, Harro, Dr., 5000 Köln;
Gupta, Pramod, Dr., 5151 Bedburg

㉗

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
Nichts ermittelt

DE 23 14 513 C 3

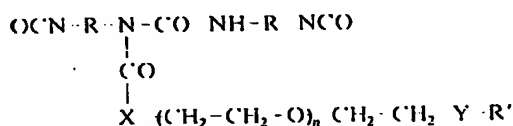
BEST AVAILABLE COPY

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen durch Umsetzung von difunktionellen, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisenden organischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000 mit organischen Diisocyanaten bzw. Diisocyanat-Gemischen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von an sich bekannten Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht unter 500, sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe, wobei

a) die Herstellung der Polyurethandispersion entweder unter wasserfreien Bedingungen erfolgt, indem das fertige Polyurethan in an sich bekannter Weise in eine wäßrige Dispersion überführt wird oder

b) zur Herstellung der Polyurethandispersion zunächst durch Umsetzung eines Überschusses des organischen Diisocyanats oder des Diisocyanatgemisches mit der difunktionellen, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisenden organischen Verbindung mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000 ein NCO-Gruppen aufweisendes Prepolymeres hergestellt und dieses darauf unter Kettenverlängerung mit dem Kettenverlängerungsmittel in Gegenwart von Wasser dispergiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß man als Diisocyanate modifizierte Allophanat- und/oder Biuretdiisocyanate mit Polyäthylenoxidenheiten in der Seitenkette der allgemeinen Formel



in welcher

R ein die Isocyanatgruppen eines organischen Diisocyanats mit einem Molekulargewicht von 112 bis 1000 verbindender Rest bedeutet,

R' ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist,

X und Y gleich oder verschieden sind und Sauerstoff oder einen -N(R'')-Rest darstellen, wobei R'' ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und

n eine ganze Zahl von 9 bis 89 bedeutet oder Diisocyanatgemische aus dem modifizierten Allophanat- oder dem Biuretdiisocyanat und nicht modifizierten Diisocyanaten der allgemeinen Formel R'''(NCO)₂, in der R''' einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen zweiwertigen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt, verwendet, die 5 bis 100 Mol-% an modifizierten Diisocyanaten enthalten, die Reaktionspartner in einem Verhältnis von Isocyanatgrup-

pen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,3 : 1 bis 2,5 : 1 einsetzt, wobei in diesem Verhältnis das gegebenenfalls während der Herstellung der dispergierbaren Polyurethane bereits anwesende Wasser nicht mit inbegriffen ist, und die Menge der eingesetzten modifizierten Allophanat- oder Biuretdiisocyanate so wählt, daß im fertigen Polyurethan 3 bis 30 Gew.-% an seitenständigen Polyäthylenoxid-Segmenten vorliegen.

Es ist aus der US-PS 3294724 bekannt, daß Polyurethane und Polyurethanharnstoffe unter Zuhilfenahme von externen Emulgatoren und unter Einwirkung hoher Scherkräfte in Wasser zu Latices emulgierbar sind. Ihre Herstellung erfordert einen hohen technischen Aufwand, und sie besitzen gravierende Nachteile, die auf die Verwendung der externen Emulgatoren zurückgeführt werden können: die geringe Beständigkeit der aus diesen Latices hergestellten filmförmigen Gebilde gegen Wasser sowie die ungenügende Feinteiligkeit, die die Latices mit der Zeit irreversibel sedimentieren läßt.

Diese Nachteile besitzen Latices von Polyurethan-Ionomeren nicht, die in Form von eingebauten ionischen Gruppen einen internen Dispergator besitzen und zu sehr feinteiligen stabilen Dispersionen führen. Diese z. B. aus der US-PS 3479310 oder GB-PS 1076688 bekannten Latices vereinigen zwei Hauptvorzüge:

1. die vorzüglichen Eigenschaften linearer Polyurethanelastomere, wie hohe Elastizität, hohe Reißfestigkeit, hohe Resistenz gegenüber hydrolytischen Einflüssen und Bewitterung, hohe Beständigkeit bei Belichtung, und
2. die Vorteile einer Verarbeitung aus lösungsmittelfreien Medien: keine Brandgefahr, keine Explosionsgefahr, keine Vernichtung oder Rückgewinnung gesundheits- und umweltgefährdender organischer Lösungsmittel, sowie hohe Konzentration des Festkörpers.

Diese Dispersionen, die bereits große technische Bedeutung erlangt haben, besitzen jedoch auf Grund ihrer Natur als Polyelektrolyte zwei Eigenschaften, die ihre universelle Verwendbarkeit beeinträchtigen können:

1. die Empfindlichkeit gegen Elektrolyte und
2. die Empfindlichkeit gegen Kälte.

Weiterhin sind Dispersionen bekannt, welche neben anderen in den DE-OS 2141805 und 2141807 beschrieben werden, deren Dispergierbarkeit nicht durch Gruppen ionischer Natur, sondern durch Zentren hervorgerufen wird, die sich die Hydrophile von Polyäthylenoxidäthern zu Nutze machen.

Diese Dispersionen werden — soweit sie nicht Dispergatorgruppen ionischer Natur enthalten — hergestellt, indem man ein trifunktionelles Isocyanatprepolymeres, z. B. aus einem trifunktionellen Polypropylenoxidpolyäther und der stöchiometrisch benötigten Menge eines Diisocyanats, mit monofunktionelle Polyäthylenoxidäther enthaltenden Alkoholgemischen in der Weise umsetzt, daß auf ein Mol Isocyanatprepolymeres ein Mol des Gemisches aus monofunktionellen Alkoholen eingesetzt wird. Das so erhaltene NCO-Gruppen enthaltende Gemisch wird unter Einwirkung

von Scherkräften in Wasser dispergiert und erfährt eine Erhöhung des Molekulargewichts durch an sich bekannte Reaktionen der NCO-Gruppen mit difunktionellen Verbindungen, wie z. B. Diaminen.

Filmförmige Gebilde aus diesen Dispersionen weisen, wie in den Anwendungsbeispielen der DE-OS 21 41 805 und im Beispiel 4 der DE-OS 21 41 807 aufgeführt, ein Moduln von etwa 5 kp/cm² bzw. Zugfestigkeiten von ca. 10 kp/cm² bei Bruchdehnungen von 200% auf.

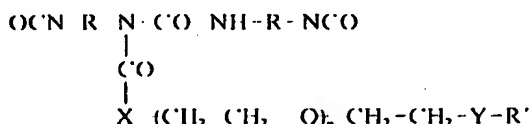
Die Anforderungen an Materialien, die für die Erzeugung mechanisch hochresistenter Überzüge verwendet werden sollen, liegen bei einer Mindestzugfestigkeit von 150 kp/cm² bei einer Mindestbruchdehnung von etwa 400%. Die bekannten Dispersionen sind also für die Verwendung für solche Zwecke völlig ungeeignet.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird nun ein völlig neuer Weg zu in Wasser selbst dispergierbaren Polyurethanen und den daraus erhältlichen Polyurethandispersionen gewiesen, die nicht mehr mit den genannten Nachteilen behaftet sind.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Polyurethandispersionen durch Umsetzung von difunktionellen, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisenden organischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000 mit organischen Diisocyanaten bzw. Diisocyanat-Gemischen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von an sich bekannten Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht unter 500, sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe, wobei

a) die Herstellung der Polyurethandispersion entweder unter wasserfreien Bedingungen erfolgt, indem das fertige Polyurethan in an sich bekannter Weise in eine wäßrige Dispersion überführt wird oder

b) zur Herstellung der Polyurethandispersion zunächst durch Umsetzung eines Überschusses des organischen Diisocyanats oder des Diisocyanatgemischer mit der difunktionellen, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisenden organischen Verbindung mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000 ein NCO-Gruppen aufweisendes Prepolymere hergestellt und dieses darauf unter Kettenverlängerung mit dem Kettenverlängerungsmittel in Gegenwart von Wasser dispergiert wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Diisocyanate modifizierte Allophanat- und/oder Biuretdiisocyanate mit Polyäthylenoxideinheiten in der Seitenkette der allgemeinen Formel



in welcher

R ein die Isocyanatgruppen eines organischen Diisocyanats mit einem Molekulargewicht von 112 bis 1000 verbindender Rest bedeutet,

R' ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist,

X und Y gleich oder verschieden sind und Sauerstoff oder einen -N(R'')-Rest darstellen, wobei R'' ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und

n eine ganze Zahl von 9 bis 89 bedeutet oder Diisocyanatgemische aus dem modifizierten Allophanat- oder dem Biuretdiisocyanat und nicht modifizierten Diisocyanaten der allgemeinen Formel R''' (NCO)₂, in der R''' einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen zweiwertigen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7—15 Kohlenstoffatomen darstellt, verwendet, die 5 bis 100 Mol-% an modifizierten Diisocyanaten enthalten, die Reaktionspartner in einem Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,8:1 bis 2,5:1 einsetzt, wobei in diesem Verhältnis das gegebenenfalls während der Herstellung der dispergierbaren Polyurethane bereits anwesende Wasser nicht mit inbegriffen ist, und die Menge der eingesetzten modifizierten Allophanat- oder Biuretdiisocyanate so wählt, daß im fertigen Polyurethan 3 bis 30 Gew.-% an seitenständigen Polyäthylenoxid-Segmenten vorliegen.

Die erfindungsgemäß verwendeten modifizierten Allophanat- und/oder Biuretdiisocyanate werden beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise im Gemisch mit nicht modifizierten Diisocyanaten der allgemeinen Formel R''' (NCO)₂ eingesetzt, wobei die zum Einsatz gelangenden Diisocyanatgemische 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 50, Molprozent an modifizierten Allophanat- oder Biuretdiisocyanaten aufweisen.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten difunktionellen, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000, vorzugsweise von 600 bis 3000, sind insbesondere

1. Dihydroxypolyester aus Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Tetrahydrophthalsäure, und Diolen, wie z. B. Äthylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propylenglykol-1,3, Diäthylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 2-Methylpropandiol-1,3, oder die verschiedenen isomeren Bis-hydroxymethyl-cyclohexane;
2. Polylactone, wie z. B. die auf den vorstehend genannten zweiwertigen Alkoholen gestarteten Polymerisate des ε-Caprolactons;
3. Polycarbonate, die durch Umsetzung beispielsweise der vorstehend genannten Dirole mit Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind;
4. Polyäther, z. B. die unter Verwendung von zweiwertigen Startermolekülen, wie Wasser, den vorstehend genannten Diolen oder 2 NH-Bindungen aufweisenden Aminen, hergestellten Addukte bzw. Mischaddukte des Styroloxids, Propylenoxids, Tetrahydrofurans, Butylenoxids oder Epichlorhydrins; auch Äthylenoxid kann anteilmäßig mitverwendet werden mit der Maßgabe, daß der verwendete Polyäther maximal ca. 10 Gewichtsprozent an Äthylenoxid enthält. Vorzugsweise werden jedoch solche Polyäther eingesetzt, die ohne Mitverwendung von Äthylenoxid erhalten wurden;
5. Polythioäther, Polythiomischäther und Polythioätherester:

6. Polyacetale, beispielsweise aus den vorstehend genannten Diolen und Formaldehyd; sowie
7. difunktionelle, endständige, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisende Polyätherester.

Bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Dihydroxypolyester, Dihydroxypolylactone und Dihydroxypolycarbonate eingesetzt.

Als beim erfindungsgemäßen Verfahren mitzuverwendende Kettenverlängerungsmittel eines unter 500 liegenden Molekulargewichts kommen beispielsweise die zur Herstellung der Dihydroxypolyester genannten niedermolekularen Diöle oder auch Diamine, wie

Diaminoäthan, 1,6-Diaminohexan,
Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin,
1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-
cyclohexan,
4,4'-Diaminodicyclohexylmethan,
1,4-Diaminocyclohexan,
1,2-Propyldiamin, oder auch Hydrazin,
Aminosäurehydrazide,
Hydrazide von Semicarbazidcarbonsäuren,
Bishydrazide und Bissemicarbazide

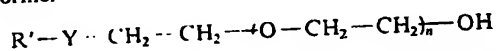
in Betracht.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten nicht modifizierten Diisocyanate der allgemeinen Formel $R'''(NCO)_2$ sind die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Diisocyanate, in welchen R''' für einen zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Typische Vertreter derartiger Diisocyanate sind z. B.

Äthylendiisocyanat,
Tetramethylendiisocyanat,
Hexamethylendiisocyanat,
Dodecamethylendiisocyanat,
Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat,
1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-
3,5,5-trimethylcyclohexan,
4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan
oder auch aromatische Diisocyanate, wie

2,4-Diisocyanatotoluol,
2,6-Diisocyanatotoluol,
aus diesen Isomeren bestehende Gemische,
4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan oder
1,5-Diisocyanatonaphthalin.

Die Herstellung der modifizierten Allophanatdiisocyanate kann beispielsweise durch Erhitzen eines Mols eines monofunktionellen Alkohols der allgemeinen Formel



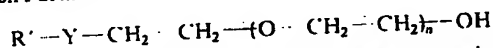
mit zwei Mol eines der vorstehend genannten nicht modifizierten Diisocyanate ganz allgemein aber mit solchen Diisocyanaten der allgemeinen Formel $R(NCO)_2$ erfolgen, in der R ein die Isocyanatgruppen eines organischen Diisocyanats mit einem Molekulargewicht von 112 bis 1000 verbindender Rest ist. Dabei wird in einem ersten Schritt das Urethan gebildet, das dann

bei höherer Temperatur mit einem zweiten Mol Diisocyanat zum Allophanatdiisocyanat reagiert. Dabei kann gegebenenfalls in Analogie zu der in der DE-AS 20 09 179 gegebenen Lehre durch Zusatz katalytischer Mengen an Alkylierungsmitteln, wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäureester, die Trimerisierung des Diisocyanats verhindert werden. Die Allophanatisierung kann gegebenenfalls auch gemäß der Lehre der DE-OS 20 40 645 durch Zusatz von bestimmten Metallverbindungen, wie z. B. Zinkacetylacetonat, beschleunigt werden. Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Allophanatdiisocyanate wird beispielsweise wie folgt verfahren: man erhitzt 1500 g auf n-Butanol gestarteten Polyäthylenoxidalkohol mit einem Molekulargewicht von 2030 mit 1305 g Toluylendiisocyanat in Gegenwart von 0,1% p-Toluolsulfonsäuremethylester und 0,005% Zinkacetylacetonat 5 Stunden auf 100°C. Nach Zusatz von 0,025% Benzoylchlorid erhält man 2805 g der Lösung des erfindungsgemäß zu verwendenden Allophanatdiisocyanates in Toluylendiisocyanat. Der NCO-Gehalt beträgt 20,6%, der Polyäthylenoxidgehalt beträgt ca. 53%.

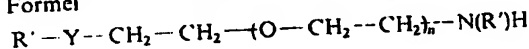
Ein Teil der Lösung wurde in einem Dünnschichtverdampfer vom überschüssigen Toluylendiisocyanat befreit. Man erhält das reine Allophanatdiisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 3,6%.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kommen vorzugsweise Diisocyanatgemische zum Einsatz, welche aus den erfindungsgemäß einzusetzenden Allophanatdiisocyanaten und nicht modifizierten Diisocyanaten der allgemeinen Formel $R'''(NCO)_2$ bestehen, wobei die zum Einsatz gelangenden Diisocyanatgemische 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 50, Molprozent an modifizierten Diisocyanaten aufweisen. In diesen Diisocyanatgemischen können die Reste R im modifizierten und R''' im nicht modifizierten Diisocyanat gleich sein, obwohl dies nicht zwingend erforderlich ist.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß an Stelle der Allophanatdiisocyanate ebenfalls einsetzbaren Biuret-diisocyanate wird der einwertige Alkohol der allgemeinen Formel



zunächst in ein sekundäres Amin der allgemeinen Formel



überführt. Diese Überführung der Alkohole in die entsprechenden sekundären Amine kann beispielsweise durch die an sich bekannte Umsetzung mit N-substituierten Äthyleniminen oder auch durch eine Kondensationsreaktion der Alkohole mit primären Aminen im Molverhältnis 1:1 bis 1:10 erfolgen. Im Falle der Verwendung von N-substituierten Äthyleniminen erhöht sich die Zahl n auf n + 1. Die Überführung der so erhaltenen Polyäthylenoxideinheiten aufweisenden sekundären Amine in die erfindungsgemäß einzusetzenden Biuretdiisocyanate erfolgt durch Umsetzung von einem Mol des sekundärenamins mit mindestens zwei Mol Diisocyanat der allgemeinen Formel $R(NCO)_2$. Dabei wird in einem ersten Schritt aus dem sekundären Amin und einem Mol Diisocyanat das Harnstoffisocyanat gebildet, das dann bei erhöhter Temperatur mit einem zweiten Mol Diisocyanat zu einem Biuretdiisocyanat abreagiert. Auch bei dieser Umsetzung ist es möglich, die Trimerisierung des Diisocyanats durch

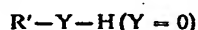
katalytische Mengen an Alkylierungsmitteln, wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäureester, zu unterdrücken. Beispielsweise wird bei der Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Biuretdiisocyanate wie folgt verfahren:

Als Ausgangsmaterial wurde ein auf n-Butanol gestarteter Polyäthylenoxidmonoalkohol mit einem Molekulargewicht von 2000 eingesetzt. Die Umsetzung mit einem Überschuß an N-Phenyläthylenimin mit diesem Polyäthylenoxidalkohol (Druckgefäß, 100 bis 120°C, 12 bis 15 Stunden) führte nach dem Abdestillieren des überschüssigen N-Phenyläthylenimins im Vakuum (Siedepunkt bei 13 mm Hg, 70 bis 70,5°C) zum ω -N-Phenylaminopolyäthylenoxid mit einem Molekulargewicht von ca. 2100.

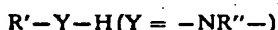
2100 g des ω -N-Phenylaminopolyäthylenoxids wurden mit 1740 g Toluylendiisocyanat bei 80 bis 90°C in Gegenwart von 0,1% p-Toluolsulfonsäuremethylester 3 Stunden erhitzt (Harnstoffbildung). Anschließend erhitzt man so lange auf 165 bis 175°C, bis der berechnete NCO-Gehalt von 19,7% erreicht ist. Das erhaltene Produkt ist die Lösung eines erfindungsgemäß verwendbaren Biuretdiisocyanats in Toluylendiisocyanat. Der Äthylenoxidgehalt beträgt ca. 51%.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Biuretdiisocyanate werden ebenso wie die Allophanatdiisocyanate im Gemisch mit nichtmodifizierten Diisocyanaten der allgemeinen Formel $R'''(NCO)_2$ eingesetzt, wobei die zum Einsatz gelangenden Diisocyanat-Gemische 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 50, Molprozent an modifizierten Diisocyanaten aufweisen. Erfindungsgemäß können selbstverständlich auch Gemische der Allophanat- und Biuretdiisocyanate eingesetzt werden.

Die zur Herstellung der modifizierten Allophanat- und/oder Biuretdiisocyanate eingesetzten Polyäthylenoxideinheiten aufweisenden einwertigen Alkohole werden in an sich bekannter Weise durch Äthoxylierung einwertiger Alkohole oder einwertiger Phenole der allgemeinen Formel



bzw. durch Äthoxylierung von sekundären Aminen der allgemeinen Formel



erhalten. Hierbei steht R' für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R'' für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. R' und R'' können gleich oder verschieden sein. Beispiele derartiger Kohlenwasserstoffreste sind C_1-C_{10} -Alkylreste, C_4-C_8 -Cycloalkylreste, C_6-C_{12} -Arylreste oder C_7-C_{10} -Aralkylreste. Beispiele geeigneter Alkohole bzw. Phenole sind

Methanol, Äthanol, n-Propanol,
n-Hexanol, n-Decanol, Isopropanol,
tert.-Butanol, Phenol, p-Kresol oder
Benzylalkohol.

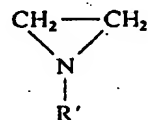
Beispiele geeigneter sekundärer Amine sind

Dimethylamin, Diäthylamin,
Dipropylamin, N-Methylhexylamin,
N-Äthyldecylamin, N-Methylanilin,
N-Äthylbenzylamin oder
N-Methylcyclohexylamin.

Die Menge des aufzupfropfenden Äthylenoxids kann in weiten Grenzen schwanken. So bestehen die

Polyäthylenoxidketten aus 10 bis 90, vorzugsweise 20 bis 70, Äthylenoxideinheiten.

Zur Überführung der Polyäthylenoxidalkohole in die entsprechenden sekundären Amine werden in an sich bekannter Weise N-substituierte Äthylenimine der allgemeinen Formel



oder primäre Amine der allgemeinen Formel $R'-NH_2$ eingesetzt, wobei R' die bereits genannte Bedeutung hat.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt nach den an sich bekannten Methoden der Polyurethan-Chemie durch Umsetzung der difunktionellen, endständige gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisenden organischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000 mit den modifizierten Allophanat- und/oder Biuretdiisocyanaten bzw. den Diisocyanatgemischen, gegebenenfalls unter Mitverwendung der aufgeführten Kettenverlängerungsmittel, wobei sowohl nach dem Einstufen- als auch nach dem Zweistufen-Verfahren (Prepolymer-Verfahren) vorgegangen werden kann.

Bei der Herstellung der wäßrigen Polyurethandispersionen kommen die Reaktionspartner in einem Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,8:1 bis 2,5:1, vorzugsweise 1:1 bis 1,1:1, entsprechenden Mengenverhältnissen zum Einsatz. In diesen Mengenverhältnissen ist das gegebenenfalls während der Herstellung der dispergierbaren Polyurethane bereits anwesende Wasser nicht mit inbegriffen. Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der dispergierbaren Polyurethane unter Verwendung eines NCO-Überschusses entstehen naturgemäß NCO-Gruppen aufweisende Umsetzungsprodukte, welche bei der Dispergierung in Wasser mit dem Wasser zu NCO-gruppenfreien Polyurethan-Polyharnstoffsen weiterreagieren. Die Menge der eingesetzten modifizierten Allophanat- und/oder Biuretdiisocyanate bzw. der Gehalt dieser Diisocyanate an Polyäthylenoxideinheiten wird hierbei so gewählt, daß im fertigen Polyurethan 3 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20, Gewichtsprozent an seitenständigen Polyäthylenoxid-Segmenten vorliegen.

Sowohl bei der Durchführung des Einstufen- als auch des Zweistufen-Verfahrens kann in Gegenwart oder auch in Abwesenheit von Lösungsmitteln gearbeitet werden. Geeignete Lösungsmittel sind mit Wasser mischbar, gegenüber Isocyanatgruppen indifferente Lösungsmittel mit einem unter 100°C liegenden Siedepunkt, wie z. B. Aceton oder Methyläthylketon.

Bei der Durchführung des Einstufen-Verfahrens werden bevorzugt die niedermolekularen Diole als Kettenverlängerungsmittel eingesetzt. Vorzugsweise werden hierbei die Reaktionspartner in Abwesenheit von Lösungsmitteln gemischt und bei 50 bis 150°C liegenden Temperaturen zur Reaktion gebracht. Während der Reaktion steigt die Viskosität der Reaktionsmischung an, so daß der Mischung nach und nach eines der genannten Lösungsmittel zugegeben wird. Schließlich wird eine organische Lösung des ausreagierten Polyurethans erhalten, deren Konzentration vorzugsweise auf 10 bis 50, insbesondere 15 bis 30

Gewichtsprozent Feststoff eingestellt wird. Die Überführung des gelösten Polyurethans in eine wäßrige Dispersion erfolgt dann zweckmäßigerweise durch Zugabe von Wasser zu der gerührten Lösung. Dabei wird in vielen Fällen die Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion durchlaufen, wonach sich unter gleichzeitiger Überwindung eines Viskositätsmaximums der Umschlag in eine Öl-in-Wasser-Emulsion ergibt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels bleibt eine rein wäßrige, stabile Dispersion zurück.

Bei der Durchführung des Zweistufen-Verfahrens wird vorzugsweise zunächst in der Schmelze aus überschüssigem Diisocyanat und difunktioneller, endständige gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisender organischer Verbindung mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000 unter Einhaltung eines NCO/OH-Verhältnisses von 1,1 bis 3,5, vorzugsweise 1,2 bis 2,2, in Abwesenheit von Lösungsmitteln oder auch bereits in Gegenwart von Lösungsmitteln ein NCO-Prepolymeres hergestellt, welches bei Abwesenheit von Lösungsmitteln anschließend vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen wird. Die so erhaltene Lösung des Prepolymeren kann dann in an sich bekannter Weise mit dem Kettenverlängerungsmittel zur Reaktion gebracht werden.

Zur Herstellung der wäßrigen Polyurethandispersionen empfiehlt sich eine besondere Variante des Zweistufen-Verfahrens, bei welcher die Lösung des NCO-Prepolymeren mit der Lösung des Kettenverlängerungsmittels — hier werden bevorzugt die Diamine bzw. Hydrazinderivate als Kettenverlängerungsmittel eingesetzt — in geringen Mengen Wasser oder einem Wasser/Lösungsmittel-Gemisch so versetzt, daß das NCO/NH-Verhältnis zwischen 2,5 und 1,005 liegt. Diese Umsetzung wird beispielsweise bei Raumtemperatur ausgeführt, sie kann jedoch vorzugsweise zwischen 25 und 60°C erfolgen. Durch nachträgliche Zugabe des restlichen Wassers und anschließende Entfernung des Lösungsmittels wird schließlich die Polyurethandispersion erhalten. Es ist bei dieser Verfahrensvariante jedoch auch möglich, das Kettenverlängerungsmittel in der Gesamtmenge des in der Dispersion schließlich vorliegenden Wassers (50 bis 200 Gewichtsprozent, bezogen auf festes Polyurethan) zu lösen.

Grundsätzlich können die Polyurethane auch auf andere Weise in Dispersionen überführt werden. Zu erwähnen wären hier als Beispiele die Dispergierung ohne Verwendung von Lösern, z. B. durch Vermischen der Polyurethanschmelze mit Wasser in Geräten, die hohe Scherkräfte erzeugen können, sowie die Verwendung von sehr geringen Mengen Lösungsmitteln zur Plastifizierung bei der Verarbeitung in den gleichen Geräten, weiterhin die Zuhilfenahme nicht mechanischer Dispergiermittel, wie die Schallwellen extrem hoher Frequenz.

Bei allen beschriebenen Verfahrensvarianten zur Herstellung der Polyurethane bzw. deren wäßrigen Dispersionen ist die Verwendung ausschließlich difunktioneller Bausteine ein wesentliches Merkmal. Nach den Erkenntnissen der Chemie hochpolymerer Latices kann jedoch in manchen Fällen die Mitverwendung sehr kleiner Mengen trifunktioneller Kettenverlängerungsmittel eine Verbesserung des Eigenschaftsbildes bewirken. Jedoch sollte ein Verzweigungsgrad von ca. 1% nicht überschritten werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen

besitzen eine mittlere Teilchengröße von 0,5 μ m bis 5 μ m, vorzugsweise von 100 bis 500 μ m, wobei naturgemäß der optische Dispersions- oder Tyndall-Effekt bei Dispersionen mit Teilchengrößen unterhalb 500 μ m aufzutreten beginnt.

Das rheologische Verhalten der Dispersionen, auf das im einzelnen nicht eingegangen werden soll, hängt von der Teilchengröße und der Konzentration ab. Beim Übergang zu kleineren Teilchen nimmt die Viskosität zu, außerdem tritt unterhalb einer Größe von ca. 100 μ m eine zunehmend höhere Fließgrenze auf (Bingham-Körper). Unbeschadet dieser Abhängigkeit erhöht sich die Viskosität mit zunehmender Konzentration, die bei dieser Klasse von Dispersionen bis zu 70% betragen kann, zum Teil bis zu einer Größe von 50 P.

Die Dispersionen sind unempfindlich gegen Elektrolyt; dies erlaubt z. B. die sauer katalysierte Vernetzung der Latexteilchen mit Formaldehyd oder Formaldehydderivaten; ebenso ist ihre Pigmentierung mit elektrolyt-aktiven Pigmenten oder Farbstoffen möglich. Eine weitere Eigenschaft der erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen ist ihre thermische Koagulierbarkeit, dies macht sie zur Verarbeitung zu wasserdampfdurchlässigen Folien durch einfaches Erhitzen geeignet.

Die Dispersionen können mit anderen Dispersionen verschnitten werden, z. B. mit

Polyvinylacetat-, Polyäthylen-,
Polystyrol-, Polybutadien-,
Polyvinylchlorid- und
Copolymerisat-Dispersionen.

Schließlich können auch Füllstoffe, Weichmacher, Pigmente, Ruß- und Kieselsäuresole, Aluminium-, Ton- und Asbest-Dispersionen in die Polyurethandispersionen eingearbeitet werden.

Die Polyurethandispersionen in Wasser sind stabil, lager- und versandfähig und können zu beliebig späterem Zeitpunkt, z. B. formgebend, verarbeitet werden. Sie trocknen im allgemeinen unmittelbar zu formstabilen Überzügen auf, jedoch kann die Formgebung der Verfahrensprodukte auch in Gegenwart von an sich bekannten Vernetzungsmitteln erfolgen. Je nach der gewählten chemischen Zusammensetzung und dem Gehalt an Urethangruppen erhält man Polyurethane mit unterschiedlichen Eigenschaften. So können weiche klebrige Massen, thermoplastische Produkte der verschiedensten Härtegrade und sogar glasharte Produkte erhalten werden. Die Hydrophilie der Produkte kann ebenfalls in weiten Grenzen schwanken. Die elastischen Produkte lassen sich bei höheren Temperaturen, beispielsweise 100 bis 180°C, thermoplastisch verarbeiten.

Die Verfahrensprodukte sind zur Beschichtung bzw. zum Überziehen und zum Imprägnieren von gewebten und nichtgewebten Textilien, Leder, Papier, Holz, Metallen, Keramik, Stein, Beton, Bitumen, Hartfaser, Stroh, Glas, Porzellan, Kunststoffen der verschiedensten Art und Glasfasern, zur antistatischen und knitterfreien Ausrüstung, als Binder für Vliese, als Klebstoffe, Haftvermittler, Kaschierungsmittel, Hydrophobiermittel, Weichmacher und Bindemittel, z. B. für Kork- oder Holzmehl, Glasfasern, Asbest, papierartige Materialien, Plastik- oder Gummiabfälle und keramische Materialien, als Hilfsmittel im Zeugdruck und in der Papierindustrie, als Zusatz zu Polymerisaten, als Leuchtmittel, beispielsweise für Glasfasern, und zur Laderausrüstung geeignet.

Vorzugsweise werden die Dispersionen, die auch in

Form von Pasten vorliegen können, dabei auf eine poröse Unterlage appliziert, die anschließend mit dem Fertigprodukt verbunden bleibt, wie z. B. gewebte oder nichtgewebte textile Gebilde bzw. Fasermatten, Filze oder Vliese, auch Papiervliese, Schaumstoff-Folien oder Spaltleder, die wegen ihrer Saugwirkung eine sofortige Verfestigung des Überzuges bewirken. Anschließend wird bei erhöhter Temperatur getrocknet und gegebenenfalls verpreßt. Die Trocknung kann aber auch auf glatten porösen oder nichtporösen Materialien, z. B. Metall, Glas, Papier, Karton, keramischen Materialien, Stahlblech, Silikon-Kautschuk und Aluminiumfolie, erfolgen, wobei das fertige Flächengebilde anschließend abgehoben und als solches verwendet bzw. nach dem Umkehrverfahren durch Kleben, Flammkaschieren oder Kalandern auf ein Substrat aufgebracht wird. Die Applikation nach dem Umkehrverfahren kann dabei zu einem beliebigen Zeitpunkt vorgenommen werden.

Durch Mitverwendung von Vinylpolymerisaten oder aktiven bzw. inaktiven Füllstoffen kann man die Eigenschaften der Verfahrensprodukte abwandeln. Verwendbar sind beispielsweise Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisate, die gegebenenfalls (teilweise) verseift und/oder mit Vinylchlorid gepfropft sein können, Styrol-Butadien-Copolymerisate, Äthylen-(Pfropf)-Copolymerisate, Ruß, Kieselsäure, Asbest, Talkum, Kaolin, Titandioxid, Glas als Pulver oder in Form von Fasern und Cellulose. Je nach gewünschtem Eigenschaftsbild und Verwendungszweck der Endprodukte können bis zu 70%, bezogen auf Gesamttrocken-substanz, solcher Füllstoffe im Endprodukt enthalten sein.

Selbstverständlich können auch Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher oder die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Zusätze beigelegt werden.

Die Trocknung der nach verschiedenen Applikationstechniken erhaltenen Produkte kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen. Die im Einzelfall zu wählende Trocknungstemperatur, die außer von der chemischen Zusammensetzung der

Polyurethandispersionen, vor allem vom Feuchtigkeitsgehalt, der Trockenzeit und der Schichtdicke abhängt, wird leicht durch einen Vortest ermittelt. Bei gegebener Erhitzungszeit muß die Trockentemperatur in jedem Fall unter der Verfestigungstemperatur liegen.

Anschließend können die Flächengebilde zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit ihrer Oberfläche mit einer Appretur überzogen werden. Bevorzugt werden hierfür wiederum wäßrige Dispersionen oder Lösungen verwendet.

Aus feinteiligen Dispersionen und Solen erhaltene, sehr harte, Polyurethane sind als Einbrennlacke und teilweise sogar als lufttrocknende Lacke geeignet. Sie verbinden hohe Härte und Elastizität mit gutem Hochglanz und — bei Verwendung mit aliphatischen Diisocyanaten — mit guter Licht- und Wetterechtheit.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Herstellung und einige physikalische Eigenschaften erläutern.

Herstellung von erfindungsgemäß einzusetzenden Allophanatdiisocyanaten bzw. ihrer Abmischungen

Man erhitzt 1500 g auf n-Butanol gestarteten Polyäthylenoxidmonoalkohol mit einem Molekulargewicht von 2030 mit 1305 g Toluylendiisocyanat in Gegenwart von 0,1% p-Toluolsulfonsäuremethylester und 0,005% Zinkacetylacetonat 5 Stunden auf 100°C. Nach Zusatz von 0,025% Benzoylchlorid erhält man 2805 g der Lösung eines erfindungsgemäß verwendbaren Allophanatdiisocyanats in Toluylendiisocyanat (80% 2,4- und 20% 2,6-Isomeres = TDI 80). Der NCO-Gehalt beträgt 20%, der Gehalt an Polyäthylenoxid beträgt ca. 53%.

Ein Teil der Lösung wurde in einem Dünnschichtverdampfer vom überschüssigen Toluylendiisocyanat befreit. Man erhält das reine Allophanatdiisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 3,6%.

In analoger Weise wurden alle verwendeten Allophanatdiisocyanate bzw. ihre Mischungen hergestellt. Die charakteristischen Daten der verwendeten Allophanatdiisocyanat-Mischungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Übersicht über die verwendeten Allophanatdiisocyanatmischungen

Allophanatdiisocyanatmischung	Ausgangssubstanzen	Kennzeichnende Werte	
		NCO-Gehalt %	Gehalt an Äthylenoxid %
A	Äthoxyliertes Butanol (MG 2030)/TDI 80 im Molverhältnis 1 : 9	24,8	42,1
B	Äthoxyliertes Butanol (MG 2030)/TDI 80 im Molverhältnis 0,75 : 7,5	20,6	53
C	Äthoxyliertes Butanol (MG 2030)/TDI 80 im Molverhältnis 1 : 5	16,9	57
D	Äthoxyliertes Butanol (MG 2030)/TDI 80 im Molverhältnis 1 : 15	24,5	43,5
E	Äthoxyliertes Butanol (MG 2030)/Hexamethylenendiisocyanat im Molverhältnis 1 : 10	30,8	31,8

Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Biuretdiisocyanats (= Biuretdiisocyanat F)

Als Ausgangsmaterial wurde ein auf n-Butanol gestarteter Polyäthylenoxidmonoalkohol mit einem Molekulargewicht von 2000 eingesetzt. Die Umsetzung mit einem Überschuß an N-Phenyläthylenimin mit diesem Polyäthylenoxidalkohol (Druckgefäß, 100 bis

120°C, 12 bis 15 Stunden) führte man dem Abdestillieren des überschüssigen N-Phenyläthylenimins im Vakuum (Siedepunkt 13 mm Hg; 70 bis 70,5°C) zum ω-N-Phenylaminopolyäthylenoxid mit einem Molekulargewicht von ca. 2100.

2100 g des ω-N-Phenylaminopolyäthylenoxids wurden mit 1740 g TDI 80 bei 80 bis 90°C in Gegenwart von

0,1% p-Toluolsulfonsäuremethylester 3 Stunden erhitzt (Harnstoffbildung). Anschließend erhitzt man so lange bei 165 bis 175°C, bis der berechnete NCO-Gehalt von 19,7% erreicht ist. Das erhaltene Produkt ist die Lösung eines erfindungsgemäß verwendbaren Biuretdiisocyanats in Toluylendiisocyanat. Der Äthylenoxidgehalt beträgt ca. 51%.

Beispiele 1—4

200 g eines Polyesters aus Adipinsäure und Äthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 2000 werden ca. 30 Minuten bei 110°C im Vakuum entwässert. Nach dem Abkühlen auf 70°C fügt man 57,2 g des Allophanatdiisocyanates A zu und erhitzt anschließend so lange (ca. 1 Stunde) auf 100°C, bis der berechnete NCO-Gehalt von 2,29% erreicht bzw. kurz unterschritten ist. Dieses Prepolymere wird in 800 ml Aceton gelöst. Zu der acetonischen Lösung fügt man bei 50°C eine Lösung von Kettenverlängerungsmitteln, bestehend aus 0,6 g

Äthylendiamin, 1,6 g Hydrazinhydrat und 30 ml Wasser zu. Man läßt diese Reaktionsmischung 5 Minuten bei 50°C abreagieren. Dabei ist ein deutlicher Viskositätsanstieg zu beobachten. Nach Beendigung der Reaktion rührt man 360 ml Wasser ein und destilliert das Aceton bei vermindertem Druck ab. Man erhält eine dünnflüssige Dispersion, die durch ein $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ -Verhältnis = 1,7, ein

$\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$ -Verhältnis = 1,67 und den Äthylenoxidgehalt von 9,3% charakterisiert ist. Der Feststoffgehalt der Dispersion beträgt 40%.

Die Dispersion liefert nach dem Trocknen einen Film, der sich durch große Festigkeit und Elastizität auszeichnet. Sie kann mit Formaldehyd und anderen Vernetzern vulkanisiert werden.

Weitere Beispiele, deren Darstellung obige Vorschrift zu Grunde liegt, sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Beispiel	Polyester	Allophanatdiisocyanat	Kettenverlängerungsmittel	$\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ Verhältnis	$\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$	Gehalt an Äthylenoxid %	Feststoffgehalt %	Eigenschaften des Films
2	Adipinsäure/Äthylenglykol, MG 2000	A	Hydrazin	1,5	1,61	8,4	30	fester, elastischer Film, Shore-Härte 60
3	Adipinsäure/Äthylenglykol, MG 2000	A	Hydrazin/Äthylendiamin, Molverhältnis 1:2,22	1,8	1,38	9,5	30	fester, elastischer Film, Shore-Härte 55
4	Adipinsäure/Äthylenglykol, MG 2000	A	Hydrazin/Äthylendiamin, Molverhältnis 1:1,67	1,8	1,67	9,5	30	fester, elastischer Film, Shore-Härte 65

Beispiele 5—8

206 g eines Polyesters aus Adipinsäure und Äthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 2060 g werden ca. 30 Minuten bei 110°C im Vakuum entwässert. Nach dem Abkühlen auf 70°C fügt man 74 g des Allophanatdiisocyanatgemisches C zu und erhitzt anschließend so lange (ca. 1 Stunde) auf 110°C, bis der berechnete NCO-Gehalt von 1,5% erreicht bzw. leicht unterschritten ist. Dieses Prepolymere wird in 800 ml Aceton gelöst. Zu der acetonischen Lösung fügt man bei 50°C eine Lösung eines Kettenverlängerungsmittels, bestehend aus 2,3 g 1,2-Propyldiamin und 30 ml Wasser, zu. Man läßt die Reaktionsmischung 5 Minuten bei 50°C abreagieren, wobei die Viskosität der Mischung deutlich

ansteigt. Nach Beendigung der Reaktion rührt man 390 ml Wasser ein und destilliert das Aceton bei vermindertem Druck ab. Man erhält eine Paste, die durch ein $\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$ -Verhältnis = 1,5, ein $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ -Verhältnis = 1,61 und einen Äthylenoxidgehalt, bezogen auf Feststoff, von 14,8% charakterisiert ist. Der Feststoffgehalt beträgt 40,2%. Diese Paste läßt sich durch Einrühren von 2120 ml Wasser in eine dünnflüssige, stabile Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 10% überführen.

Die Dispersion liefert nach dem Trocknen einen weichen, elastischen Film.

Weitere Beispiele, denen die Durchführung obiger Vorschrift zu Grunde liegt, sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Beispiel	Polyester	Allophanatdiisocyanat	Kettenverlängerungsmittel	$\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ Verhältnis	$\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$	Gehalt an Äthylenoxid %	Feststoffgehalt %	Eigenschaften des Films
6	Adipinsäure/Äthylenglykol, MG 2060	C	1,2-Propyldiamin	1,5	1,32	14,8	20	fester, elastischer Film

Fortsetzung

Bei- spiel	Polyester	Allo- phanat- diiso- cyanat	Kettenverlänge- rungsmittel	$\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ Verhältnis	$\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$	Gehalt an Äthylen- oxid %	Feststoff- Gehalt %	Eigenschaften des Films
7	Adipinsäure/ Äthylenglykol, MG 2060	C	4,4'-Diaminodi- cyclohexylmethan	1,5	2,1	14,7	20	fester, elastischer Film
8	Adipinsäure/ Äthylenglykol, MG 2060	C	Äthylendiamin	1,5	2	14,8	20	fester, wenig elastischer Film

Beispiele 9–12

197 g Hexandiol-(1,6)-polycarbonat mit einem Molekulargewicht von 1970 werden ca. 30 Minuten bei 110°C im Vakuum entwässert. Nach dem Abkühlen auf 70°C fügt man eine Mischung von 40,2 g Allophanatdiisocyanat B und 11,8 g Hexamethyldiisocyanat zu und erhitzt anschließend so lange bei 110°C, bis der berechnete NCO-Gehalt von 2,36% erreicht oder etwas unterschritten ist. Dieses Prepolymere wird in 800 ml Aceton gelöst. Zu der acetonischen Lösung fügt man bei 50°C eine Lösung von 10,5 g 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan in 100 ml 50%igem wäbrigem Aceton zu und läßt die Mischung 5 Minuten bei 50°C abreagieren.

Nach Beendigung der Reaktion rührt man 800 ml Wasser ein und destilliert das Aceton bei vermindertem Druck ab. Man erhält eine Dispersion, die durch ein $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ -Verhältnis = 1,7, ein $\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$ -Verhältnis = 1,4 und einen Äthylenoxidgehalt, bezogen auf Feststoff, von 8,55% charakterisiert ist. Der Feststoffgehalt dieser stabilen Dispersion beträgt 30,5%. Die Dispersion liefert nach dem Trocknen einen Film, der sich durch seine Festigkeit auszeichnet.

Die Eigenschaften weiterer Dispersionen, die aus dem Hexandiol-(1,6)-polycarbonat dargestellt wurden, sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Beispiel	Polycarbonat	Allophanat- diisocyanat Isocyanat	Kettenverlänge- rungsmittel	$\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ Verhältnis	$\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$	Gehalt an Äthylen- oxid %	Fest- stoff- Gehalt %	Eigenschaften des Films
10	Hexandiol- (1,6)-poly- carbonat MG = 1970	B und Hexa- methyldiiso- cyanat, Mol- verhältnis 2:1	Äthylendiamin	1,5	1,37	8,65	25	fester, elastischer Film
11	Hexandiol- (1,6)-poly- carbonat MG = 1970	B und Hexa- methyldiiso- cyanat, Mol- verhältnis 3,25:1	4,4'-Diamino- dicyclohexyl- methan	1,7	1,4	10,6	25	fester, elastischer Film, Shore- Härte 65
12	Hexandiol- (1,6)-poly- carbonat MG = 1970	B	4,4'-Diamino- dicyclohexyl- methan	1,7	1,4	13,25	26	fester, elastischer Film, Shore- Härte 50

Beispiele 13–17

440 g eines Polyesters aus Adipinsäure und Butandiol-1,4 mit einem Molekulargewicht von 2200 werden ca. 30 Minuten bei 110°C im Vakuum (12 bis 13 Torr) entwässert. Nach dem Abkühlen auf 70°C fügt man 120,6 g Allophanatdiisocyanatgemisch B zu und erhitzt anschließend so lange auf 100 bis 150°C, bis der berechnete NCO-Gehalt von 1,495% erreicht bzw. leicht unterschritten ist. Dieses Prepolymere wird in 800 ml Aceton gelöst. Zu der acetonischen Lösung fügt man bei 50°C die Lösung eines Kettenverlängerungsmittels, bestehend aus 5 g Äthylendiamin und 50 ml Wasser, zu. Man läßt die Reaktionsmischung 3 bis 5 Minuten bei 50 bis 55°C abreagieren, wobei die

Viskosität deutlich ansteigt. Nach Beendigung der Reaktion rührt man 800 ml Wasser ein und destilliert das Aceton bei vermindertem Druck ab. Man erhält eine Dispersion, die durch ein $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ -Verhältnis = 1,5, ein $\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$ -Verhältnis = 1,20 und einen Gehalt an Äthylenoxid von 11,4%, bezogen auf Feststoff, charakterisiert ist. Der Feststoffgehalt beträgt ca. 39,5%. Die Dispersion liefert nach dem Trocknen einen festen Film, der etwas zur Kristallisation neigt.

Weitere Beispiele zur Darstellung von nicht-ionischen Dispersionen aus dem Adipinsäure/Butandiol-1,4-Polyester sind in Tabelle 5 charakterisiert.

Tabelle 5

Bei- spiel	Polyester	Allo- phanat- diiso- cyanat	Kettenverlänge- rungsmittel	$\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ Verhältnis	$\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$	Gehalt an Äthylen- oxid %	Fest- stoff- Gehalt %	Eigenschaften des Films bzw. der Dispersion
14	Adipinsäure/ Butandiol-(1,4) MG 2200	B	1,2-Propylen- diamin	1,5	2,0	11,4	38	fester, kristalli- sierender Film, Shore-Härte 73
15	Adipinsäure/ -Butandiol-(1,4), MG 2200	B	Äthylendiamin	1,5	2,0	11,4	35	fester, kristalli- ner Film, Shore- Härte 72, Dispersion dickflüssig
16	Adipinsäure/ Butandiol-(1,4), MG 2200	B	Isophorondiamin	1,5	2,0	11,3	42	fester, kristalliner elastischer Film
17	Adipinsäure/ Butandiol-(1,4), MG 2200	B	4,4'-Diaminodi- cyclohexylmethan	1,5	2,5	11,3	41	fester, kristalliner Film

Beispiele 18—20

250 g eines auf Äthylenglykol gestarteten Polycaprolactons mit einem Molekulargewicht von 1250 werden ca. 30 Minuten bei 100 bis 110°C im Vakuum (12 bis 13 Torr) entwässert. Nach dem Abkühlen auf 70°C fügt man 57,6 g Allophanatdiisocyanatgemisch B und 26,8 g Hexamethylen-diisocyanat zu und erhitzt anschließend so lange auf 100 bis 105°C, bis der berechnete NCO-Gehalt von 1,49% erreicht bzw. etwas unterschritten ist. Dieses Prepolymere wird in 1,4 l Aceton gelöst. Zu der acetonischen Lösung fügt man bei 50°C die Lösung eines Kettenverlängerungsmittels, bestehend aus 3,2 g 1,2-Propyldiamin und 30 ml Wasser, zu. Man läßt die Reaktionsmischung 5 Minuten bei 50 bis 55°C

abreagieren, wobei die Viskosität ansteigt. Nach Beendigung der Reaktion rührt man 530 ml Wasser ein und destilliert das Aceton bei vermindertem Druck ab. Man erhält eine Dispersion, die durch ein $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ -Verhältnis

= 1,5, ein $\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$ -Verhältnis = 2,43 und einen Äthylenoxidgehalt von 9,1% charakterisiert ist. Der Feststoffgehalt beträgt 33,7%. Die Dispersion liefert nach dem Trocknen einen klebrigen Film, der sich mit den üblichen Vernetzungsmitteln vulkanisieren läßt.

Weitere Beispiele zur Darstellung von nicht-ionischen Polyurethandispersionen aus dem Polycaprolacton sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

Beispiel	Polylacton	Allophanat- diisocyanat, Diisocyanat	Kettenver- längerungs- mittel	$\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ Verhältnis	$\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$	Gehalt an Äthylen- oxid %	Fest- stoff- gehalt %	Eigenschaften des Films bzw. der Dispersion
19	Caprolacton, Starter Äthylenglykol, MG 1250	B und Hexa- methylen- diisocyanat, Molverhältnis 1 : 1,14	Äthylen- diamin	1,5	2	9,1	35	elastischer Film, Shore- Härte 42, Teil- chengröße der Dispersion 210 mμ
20	Caprolacton, Starter Äthylenglykol, MG 1250	B und Hexa- methylen- diisocyanat, Molverhältnis 1 : 1,14	4,4'-Diamino- dicyclohexyl- methan	1,5	2	8,9	30	elastischer Film

Beispiel 21

400 g eines linearen Polypropylenoxid-Polyäthers, Molekulargewicht 2000, werden ca. 30 Minuten bei 100 bis 110°C im Vakuum entwässert. Nach dem Abkühlen auf 70°C gibt man zu diesem Polyäther 81 g Allophanatdiisocyanatgemisch B und 16,8 g Hexame-

thylendiisocyanat und erhitzt anschließend so lange auf 100°C, bis der berechnete NCO-Gehalt von 1,69% erreicht ist bzw. leicht unterschritten ist. Dieses Prepolymere wird in 1,4 l Aceton gelöst. Zu der acetonischen Lösung fügt man bei 50°C die Lösung eines Kettenverlängerungsmittels, bestehend aus 5 g

1,2-Propylendiamin und 30 ml Wasser, zu, und läßt die Mischung in üblicher Weise abreagieren. Nach dem Einrühren von 820 ml Wasser und Abziehen des Acetons im Vakuum erhält man eine dünnflüssige Dispersion, die durch ein $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ -Verhältnis = 1,5, ein

$\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$ -Verhältnis = 1,47, den Äthylenoxidgehalt von 8,55%, die Teilchengröße von 110 bis 130 μ und einen Feststoffgehalt von 37,2% charakterisiert ist.

Die Dispersion liefert nach dem Trocknen einen weichen Film, der sich mit den üblichen Vernetzungsmitteln vulkanisieren läßt.

Beispiel 22

167 g eines Polyesters aus Adipinsäure und Hexandiol-(1,6) mit einem Molekulargewicht von 835 werden ca. 30 Minuten bei 100 bis 110°C im Vakuum entwässert. Nach dem Abkühlen auf 70°C und Zugabe von 40 g Allophanatdiisocyanatmischung B und 34 g Hexamethylen-diisocyanat erhitzt man anschließend so lange auf 100°C, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht bzw. unterschritten ist. Die acetonische Prepolymerlösung (1,2 l Aceton) versetzt man bei 50°C mit einer Lösung eines Kettenverlängerungsmittels, bestehend aus 10,5 g 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 50 ml Aceton und 30 ml Wasser. Nach dem Abreagieren (5 Minuten, 50°C) rührt man 520 ml Wasser ein und zieht das Aceton im Vakuum ab. Die erhaltene dünnflüssige Dispersion ist durch ein $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ -Verhältnis = 1,5, ein $\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$ -Verhältnis = 2, einen Äthylenoxidgehalt von 8,5% und einen Feststoffgehalt von 31,3% charakterisiert.

Die Dispersion liefert nach der Trocknung einen elastischen Film der Shore-Härte 55.

Beispiel 23

Wie in Beispiel 22 beschrieben werden 167 g entwässerter Polyester aus Adipinsäure und Hexandiol-1,6 mit 53,3 g Allophanatdiisocyanatgemisch B und 28 g Hexamethylen-diisocyanat umgesetzt. Zu der acetonischen Lösung des Prepolymeren (1,2 l Aceton) gibt man 4,8 g Propylendiamin und 30 ml Wasser und läßt die Mischung unter den üblichen Bedingungen abreagieren. Man rührt 530 ml Wasser ein und zieht das Aceton im Vakuum vollständig ab. Die erhaltene Dispersion ist durch ein $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ -Verhältnis = 1,5, ein

$\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$ -Verhältnis = 1,54, den Äthylenoxidgehalt von 11,2%, bezogen auf Feststoff, die Teilchengröße von 150 μ und einen Feststoffgehalt von 31% charakterisiert.

Nach dem Trocknen erhält man einen elastischen Film der Shore-Härte 55.

Beispiel 24

440 g eines Polyesters aus Adipinsäure und Hexandiol-(1,6) mit einem Molekulargewicht von 2200 wird ca. 30 Minuten bei 100 bis 110°C im Vakuum entwässert. Bei etwa 70°C fügt man 96 g Allophanatdiisocyanatgemisch B und 10,1 g Hexamethylen-diisocyanat zu und erhitzt anschließend so lange, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht bzw. unterschritten ist (1,54%). Die acetonische Prepolymerlösung (1,4 l Aceton) versetzt man mit 13,2 g 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan in 50 ml Aceton und 30 ml Wasser und läßt in üblicher Weise abreagieren. Nach dem Einrühren von

850 ml Wasser und Abziehen des Acetons im Vakuum erhält man eine bläulich schimmernde Dispersion, die durch ein $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ -Verhältnis = 1,5, ein $\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$ -Verhältnis = 1,59, einen Äthylenoxidgehalt von 9,25% und einen Feststoffgehalt von 39% charakterisiert ist.

Nach dem Trocknen erhält man einen sehr festen, elastischen Film.

Beispiel 25

440 g eines Polyesters aus Adipinsäure und Hexandiol-(1,6) mit einem Molekulargewicht von 2200 werden nach dem Entwässern (100 bis 110°C, 30 Minuten) mit 104 g Biuretdiisocyanat F und 10,1 g Hexamethylen-diisocyanat so lange bei 100°C erhitzt, bis der berechnete NCO-Gehalt von 1,52% erreicht bzw. unterschritten ist. Die acetonische Prepolymerlösung (1,4 l Aceton) versetzt man mit 13,2 g 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan (in 50 ml Aceton und 30 ml Wasser gelöst) und läßt in üblicher Weise abreagieren. Nach dem Einrühren von 1000 ml Wasser und Abziehen des Acetons im Vakuum erhält man eine Dispersion, die durch ein $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ -Verhältnis = 1,5, ein $\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$ -Verhältnis = 1,59, einen Äthylenoxidgehalt von 9,4% und einen Feststoffgehalt von 35,5% charakterisiert ist.

Nach dem Trocknen erhält man einen festen, elastischen Film.

Beispiel 26

Man verfährt wie im Beispiel 25, jedoch unter Verwendung von 4,65 g 1,2-Propylendiamin in 30 ml Wasser. Nach dem Einrühren von 1000 ml Wasser und Abziehen des Acetons im Vakuum erhält man eine dünnflüssige Dispersion, die durch ein $\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}$ -Verhältnis = 1,5, ein $\frac{\text{NCO}}{\text{NH}}$ -Verhältnis = 1,59, einen Äthylenoxidgehalt von 9,45% und einen Feststoffgehalt von ca. 35% charakterisiert ist.

Nach dem Trocknen erhält man einen festen, elastischen Film.

Beispiel 27

Zu 425 g Hexandiolpolycarbonat (entwässert) mit einem Molekulargewicht von 1940 fügt man bei 70°C 149 g des Allophanatdiisocyanats D zu und erhitzt 2 Stunden auf 100°C (NCO = 3,61%), kühlt auf 65°C und löst in 574 g Aceton; man erhält eine 50%ige Lösung des Prepolymeren in Aceton (NCO = 1,73%). Zu 514 g dieser Lösung gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren 36,5 g 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin in 200 g Aceton und fügt nach 30 Sekunden 500 g Wasser dazu, wobei zügig gerührt wird. Man erhält eine bläulich durchscheinende, acetonhaltige Polyurethandispersion. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei ca. 150 Torr erhält man 770 g einer feinteiligen, nicht-ionischen Polyurethandispersion mit einem Feststoffgehalt von 38%, einer Ford-Beherviskosität (Düse 4) von 20 Sekunden und nach Trocknen eines daraus gegossenen Filmes eine klare, elastische, glänzende und klebfreie Beschichtung. Der Gehalt an Polyäthylenoxid, bezogen auf festes Polyurethan, beträgt 9,8%.

Beispiele 28—37

sind in Tabelle 7 aufgeführt. Man verfährt wie in Beispiel 27 und verwendet stets 425 g des jeweiligen Polycarbonatdiols.

Tabelle 7

Ausgangsstoffe	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Herstellung des Prepolymers										
Hexandiolpolycarbonat (MG = 1940), g	425	425	425	425	425	425	425	—	—	—
Hexandiolpolycarbonat (MG = 990), g	—	—	—	—	—	—	—	425	425	425
Allophanatdiisocyanat D, g	150	147	147	147	147	92	92	100	100	—
Allophanatdiisocyanat E, g	—	—	—	—	—	—	—	—	—	156
Hexamethyldiisocyanat, g	—	—	—	—	—	—	—	51	42	—
Aceton, g	575	572	572	572	572	517	517	576	567	581
% NCO der Lösung	1,76	1,63	1,63	1,63	1,63	0,54	0,54	1,06	0,77	0,49
Herstellung der Polyurethandispersion										
50%ige Lösung, g	1116	300	300	300	300	1034	1034	705	680	1162
1,2-Propylendiamin, g	33,0	6,9	7,8	—	—	—	8,3	—	—	—
3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl- cyclohexylamin, g	—	—	—	11,9	15,9	17,9	—	12,7	—	—
Adipinsäurebischydrazid, g	—	—	—	—	—	—	—	—	9,3	—
4,4'-Diaminocyclohexylmethan, g	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,6
Gehalt an Polyäthylenoxidsegmenten, %	9,7	10,7	10,6	10,3	10,1	7,5	7,6	7,5	7,7	8,6
Feststoffgehalt, %	39	38	37	39	38	39	38	43	40	39
Ford-Becher-Viskosität, Düse 4, Sek.	18,1	17,0	23,0	13,0	13,0	13,1	14,0	19,0	pa- stös	21,4
Zugfestigkeit, kp/cm ²	141	121	140	133	119	118	136	227	330	245
Bruchdehnung, %	405	360	670	340	280	650	600	470	570	615

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)